УДК 54.16:061.6

КАФЕДРА РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА – ПРАРОДИТЕЛЬНИЦА КУЗБАССКОЙ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ «ФИЗИКО-ХИМИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

Ю.А. Захаров, В.А. Невоструев, С.М. Рябых, Э.П. Суровой

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

Обобщена информация о кузбасской научной школе "Физико-химия энергетических веществ", возглавляемой чл.-корр. РАН Ю.А. Захаровым, истоки формирования которой закладывались в 1958 г. XX века на кафедре радиационной химии Томского политехнического института.

За последние три десятилетия в Западной Сибири сформировался неформальный научный коллектив, занимающийся изучением научных проблем поведения энергетических веществ при воздействии на них внешних энергетических факторов (тепло, свет, излучение, электромагнитные поля). Его возглавляет чл.-кор. РАН, д.х.н., профессор Ю.А. Захаров – ректор Кемеровского госуниверситета (КемГУ) с 1978 г. Основной его состав работает в Кемеровском госуниверситете, с ним тесно сотрудничают ученые из Томска, Новосибирска, Барнаула, Новокузнецка. На рубеже XX – XXI вв. этот коллектив имеет все необходимые и достаточные признаки научной школы (далее – Школа):

– оригинальные объекты изучения;
– собственная методология;
– научные достижения, признанные мировым сообществом;
– признанный лидер.

Основными объектами исследования являются твердые энергетические вещества (ЭВ) и материалы на их основе. Конкретными объектами исследования в Школе являются: инициирующие взрывчатые вещества (ИВВ), среди которых особо подробно изучаются азиды серебра, свинца, таллия; твердые окислители – нитраты, хлораты, перхлораты щелочных металлов и аммония; галогениды тяжелых металлов; ультрадисперсные системы, имеющие большое практическое значение.

Материалы на основе этих ЭВ – гетерогенные системы, среди них: капсюльные составы на основе ИВВ; твердые топлива, смесевые взрывчатые и пиротехнические составы на основе твердых окислителей; материалы для записи информации на основе галогенидов тяжелых металлов.

Школа разрабатывает две основные проблемы: фундаментальную – выявление закономерностей поведения ЭВ при воздействии на них внешних энергетических факторов, и практическую – направленное регулирование стабильности технических составов на основе ЭВ и синтез технических составов с заданными свойствами.

В Школе сформировалась методология исследований, включающая в себя следующие основные элементы:

– Получение максимально возможной информации о физико-химических свойствах изучаемых ЭВ экспериментальными измерениями (структурные и спектроскопические характеристики, электронный и ионный перенос, строение и дефектность кристаллических решеток) и теоретическими расчетами (энергетическая зонная структура, химические связи).
– Изучение кинетики разложения как по расходу основного вещества, так и по образованию конечных стабильных и метастабильных продуктов в широком диапазоне температур, интенсивностей и интегральных доз воздействующих внешних энергетических факторов, определение соответствующих кинетических констант.
– Изучение топографии образования конечных и промежуточных продуктов и влияния на топографию условий эксперимента оптической и электронной микроскопией.
– Прямые измерения констант и параметров отдельных физико-химических процессов, разыгрывающихся в ЭВ в ходе их разложения с участием активных промежуточных продуктов максимально возможным комплексом физико-химических методов исследования (оптическая и радиоспектроскопия, электрофизические измерения, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ и др.).
– Определение природы, закономерностей образования, свойств и вторичных превращений активных промежуточных частиц, метастабильных и стабильных конечных продуктов химическими, спектроскопическими и электрофизическими методами.
– Выдвижение с использованием всего полученного массива данных схем, моделей, механизмов изучаемых процессов на качественном уровне.
– Математическое моделирование предложенных механизмов для определения их адекватности на количественном уровне.
– Выработка рекомендаций по направленному регулированию стабильности ЭВ и материалов на их основе к воздействию внешних энергетических факторов.

Для выполнения всех перечисленных элементов в КемГУ созданы соответствующие экспериментальные установки, многие из них – на мировом уровне или вообще не имеют аналогов.

Сейчас эта методология кажется чуть ли не тривиальной, однако в 60-х годах прошлого столетия в химии твердого тела преобладал формальный топокинетический подход, сводящийся к попыткам описать кинетические кривые разложения каким – либо уравнением и при соответствующей обработке получить кинетические параметры. Выдвинутое и обоснованное в то время В.В. Болдыревым (ныне – академик РАН) и Ю.А. Захаровым положение о ведущей роли процессов электронного возбуждения и электрон-ионного переноса в твердофазных превращениях было вполне оригинальным. Предполагалось два вида возбуждения: гомогенное электронное с образованием подвижных квазичастиц (электронов, дырок, экситонов, поляронов) и колебательное локальное в сложном ионе без электронного переноса, сопровождающееся разрывом связи. Последнее – фактически распад экситона на дефекты. Этот процесс тогда еще не был открыт. Его обнаружили на щелочно-галоидных кристаллах в конце 60-х годов, и тогда было неясно, является ли он общим или специфичным.

И все же описанная методология может показаться громоздкой и не отвечающей реалиям современности. ЭВ, конечно, весьма интересные модельные объекты в химии твердого тела, однако у них есть крупный недостаток: многие из них опасны в обращении, особенно – ИВВ. Поэтому экспериментаторы из других организаций очень неохотно идут на кооперацию. В связи с этим и пришлось ставить в лабораториях Школы чуть ли не полный набор методов физико-химических исследований, применяемых в физике и химии твердого тела.

История становления

Истоки возникновения Школы восходят к 50-м годам XX в., когда по инициативе ректора Томского политехнического института (ТПИ) д.ф.-м.н., проф. А.А. Воробьёва в нем начались исследования по радиационной физике и химии твердого тела. Были созданы структурные подразделения, исследовавшие отдельные аспекты этой проблемы. Одно из них – кафедра радиационной химии на физико-техническом факультете, открытая в 1958 г.

Александр Акимович Воробьёв – ректор ТПИ с 1944 по 1970 год – легендарная личность, крупный организатор науки и высшего образования, который сумел превратить заштатный Томский технологический институт в один из ведущих вузов страны. С течением времени становится все более ясным истинный масштаб этой личности, его способность предвидеть развитие событий и определять их перспективу.

Кафедру радиационной химии возглавил тогда молодой 31-летний доцент В.В. Болдырев (рис. 1). Изначальная научная тематика кафедры – термическое разложение твердых солей и влияние на него

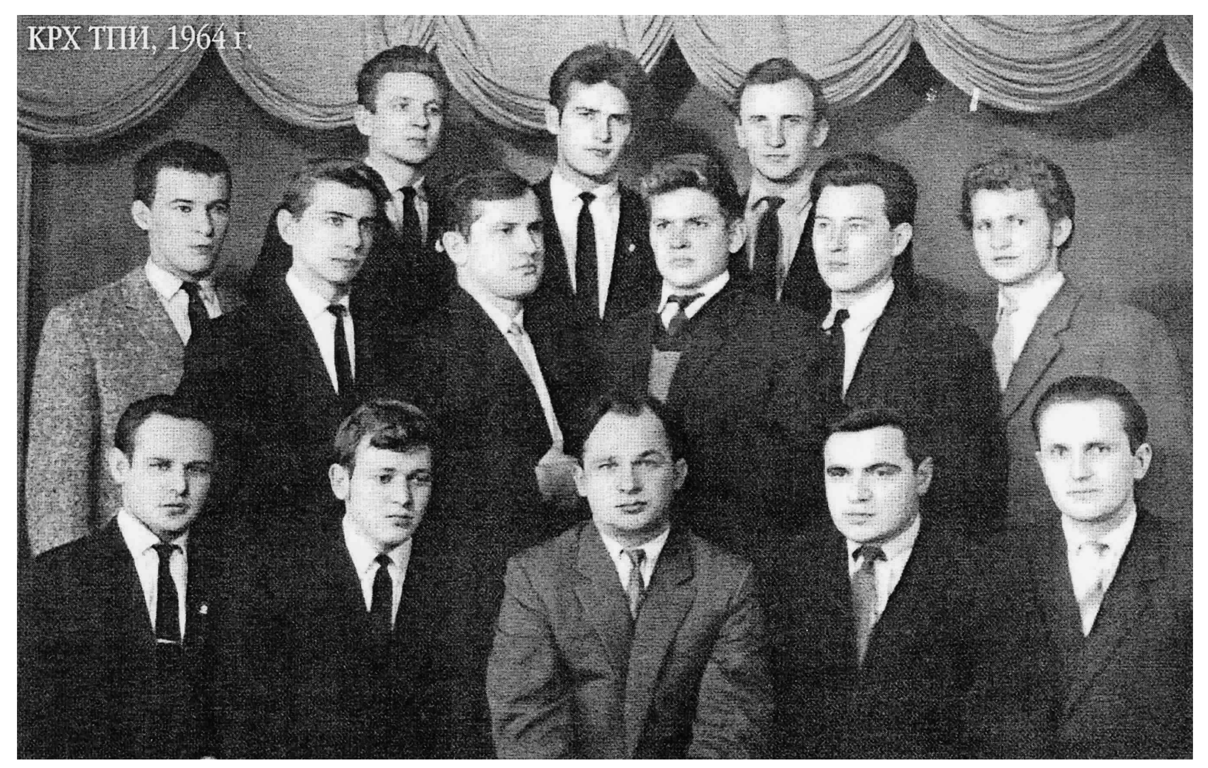


Рис. 1. *Преподаватели кафедры радиационной химии с первыми выпускниками, 1964 г. Нижний ряд в центре В.В. Болдырев (зав. кафедрой), правее аспиранты А.Н. Обливанцев и Л.П. Еремин. Средний ряд: второй справа – асс. В.А. Невоструев. Верхний ряд: слева – асс. Н.Г. Шириков, справа – асс. Г.В. Иванов*

облучения. Далее возрастала роль исследований радиационно-химического разложения азидов тяжелых металлов и солей кислородных кислот. В 1963 г. В.В. Болдырев был переведен в СО АН СССР на должность зам. директора по научной работе Института химический кинетики и горения. Зав. кафедрой радиационной химии был назначен ученик В.В. Болдырева, только что окончивший аспирантуру и защитивший кандидатскую диссертацию Ю.А. Захаров, которому на тот момент было 25 лет.

Тогда начала формироваться научная тематика кафедры, которая в значительной мере сохранилась до настоящего времени. Она определялась, помимо естественного интереса к фундаментальным закономерностям процессов, протекающих в ЭВ в физических полях, объективными причинами. Предприятиям военно-промышленного комплекса СССР были необходимы данные о стабильности ЭВ и технических составов на их основе в реальных условиях их эксплуатации: космическое пространство, боевые условия обычной и атомной войны, экстремальные ситуации (пожары, аварии). При этом ставились две основные задачи: прогноз работоспособности стандартных технических составов в заданных условиях и разработка новых технических составов с заданной стабильностью в заданных условиях. Такие работы неплохо финансировались. Для вузовской кафедры это была хорошая возможность, используя финансирование по прикладным разработкам, проводить параллельно фундаментальные исследования.

Выполняемые кафедрой по заказам предприятий военно-промышленного комплекса госбюджетные и хоздоговорные НИР официально признавались важнейшими, входили в пятилетние нархозпланы СССР, успешно защищались на Государственных комиссиях.

У истоков формирования молодой кафедры радиационной химии стояли молодые ученые: преподаватели И.В. Шмидт, Г.В. Иванов, Н.Г. Шириков и В.А. Невоструев, зав. лабораторией Р.Н. Исаев, первые аспиранты Ю.А. Захарова – Г.Г. Савельев, Л.В. Сериков, Ю.Н. Сухушин, С.М. Рябых, Г.Т. Шечков, Э.С. Курочкин, В.Г. Кригер. Им не было тогда и 30 лет. Кафедра стала бурно развиваться, расширять тематику, укреплять материально-техническую базу. Были созданы уникальные экспериментальные установки по изучению внешней фотоэмиссии, люминесценции, электронного и ионного переноса, имитаторы космического пространства с использованием сверхвысокого вакуума и др.

В период становления научной тематики кафедры радиационной химии большую поддержку оказали крупные ученые и сложившиеся ведущие научные школы СССР по физико-химии твердого тела: (г. Москва, д.х.н., проф. Г.Б. Манелис, д.х.н., проф. Л.Т. Бугаенко, д.ф.-м.н., проф. В.В. Громов, д.ф.-м.н., проф. Ю.А. Колбановский, д.ф.-м.н., проф. А.Я. Розовский, д.ф.-м.н., проф. А.К. Пикаев, д.х.н., проф. И.В. Верещинский, д.ф.-м.н., проф. Г.М. Жаброва; г. Ленинград – д.х.н., проф. Б.Т. Плаченов, д.ф.-м.н., проф. А.Л. Картужанский; г. Минск – д.х.н., проф. В.В. Свиридов; Прибалтика – д.ф.-м.н., проф. К.К. Шварц, д.ф.-м.н., проф. Ч.Б. Лущик). Не прекращалось тесное сотрудничество с отцом-основателем В.В. Болдыревым и созданной им в г. Новосибирске научной школой. Контакты были на всех возможных уровнях:

- совместные научно-исследовательские работы (НИР);
- лекции и консультации ведущих ученых;
- оппонирование ведущими учеными соискателей кафедры;
- стажировки сотрудников кафедры;
- участие сотрудников кафедры в конференциях и школах молодых ученых.

В 1975 г. приказом ректора ТПИ кафедру радиационной химии объединили с кафедрой технологии неорганических веществ. Появились новые производственные площади, расширились кадровые возможности и объединенная кафедра ТНВ и РХ стала бурно развиваться. К 1978 г. защитили кандидатские диссертации 19 аспирантов и сотрудников кафедры, общая численность сотрудников превысила 100 чел., т.е. объединенная кафедра приблизилась по размерам к НИИ.

Важнейший качественный скачок в развитии этого научного коллектива произошел в 1978 г. Только что защитившему докторскую диссертацию Ю.А. Захарову было предложено стать ректором молодого Кемеровского госуниверситета. Он согласился при одном непременном условии: переводе в КемГУ научной лаборатории кафедры – и сотрудников, и оборудования. Такой уникальный перевод был осуществлен – из Томска в Кемерово переехали более 20 научных и педагогических работников с семьями. За 2–3 года этот научно-педагогический коллектив ассимилировал химический и физический факультеты и проблемную лабораторию спектроскопии твердого тела КемГУ. После этого периода адаптации к новым условиям начался следующий период активного развития. Была создана неформальная структура – учебно-научное Объединение «Физика и химия твердого тела» (далее – «Объединение»), куда вошли вышеназванные структурные подразделения.

«Объединение» состоит из научных групп, изучающих конкретные проблемы общего направления «Физико-химия энергетических веществ». Организационная необходимость его создания в том, что традиционная кафедральная структура вуза затрудняет разработку такого масштабного научного направления, требующего оперативной координации работы разных научных групп, создания временных научных коллективов, концентрирования ресурсов на перспективных проблемах. Эти вопросы решает Совет Объединения, куда входят руководители научных групп; председатель Совета – чл.-кор. РАН Ю.А. Захаров.

Такой метод организации научной работы в вузе оказался весьма плодотворным. Объединение вышло на качественно новый уровень как по выполнению НИР, так и по повышению кадрового потенциала. Помимо аспирантуры, в 1991 г. организована докторантура. Созданный в 1980 г. специализированный Совет по защитам кандидатских диссертаций в 1993 г. преобразован в докторский Совет, в котором рассматриваются диссертации по физической химии и химии высоких энергий. Члены Объединения стали защищать докторские диссертации (С.М. Рябых – 1985 г., В.А. Невоструев – 1989 г., Ю.Н. Сафонов – 1996 г., Л. В. Колесников – 1997 г., Ф.И. Иванов – 1997 г., В.И. Крашенинин –1999 г., Б.А. Сечкарев – 1999 г., Б.П. Адуев – 1999 г., Э.П. Суровой – 2001 г., В.Г. Кригер – 2002 г., Т.А. Ларичев – 2002 г., Е.И. Кагакин – 2002 г., Ю.А. Журавлев – 2003 г., А.Г. Кречетов – 2004 г., А.В. Ханефт – 2004 г.). Количество подготовленных в Объединении кандидатов наук превысило 100. Многие из них были уже «внуки» Ю.А. Захарова – ученики его учеников.

Научные достижения Объединения признаны мировым научным сообществом, о чем свидетельствуют многочисленные публикации членов Объединения в международных и российских научных журналах, имеющих «импакт-фактор», приглашения ведущих ученых Объединения на все международные и всероссийские конференции по физике и химии твердого тела и высоких энергий. Объединение раз в 3 года проводит собственную научную конференцию. Первоначально она проводилась под названием «Радиационно-гетерогенные процессы», затем её тематика расширилась и последняя по времени (сентябрь 2004 г.) и 9-я по счету конференция имела название «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Совместно с конференциями проводятся школы молодых ученых.

Объединение стало притягательным центром для ученых Сибири, занимающихся проблемами стабильности энергетических веществ. Совместные НИР, формальные и неформальные контакты тесно связывают Объединение с учеными Томска, Барнаула, Новосибирска, Новокузнецка. Большинство из них – выпускники и бывшие сотрудники кафедры радиационной химии ТПИ.

Объективным показателем авторитета лидера Кузбасской школы «Физико-химия энергетических веществ» д.х.н., проф. Ю.А. Захарова является его избрание в 1991 г. членом-корреспондентом РАН. На сей момент и академик РАН В.В. Болдырев – работник высшей школы. В 1998 г. научно-педагогический коллектив является обладателем гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ.

При проведении НИР по основной проблематике школы постепенно выделился ряд научных направлений, имеющих все необходимые и достаточные признаки оригинального научного направления, о которых говорилось выше.

Физико-химические свойства ЭВ

Крупным достижением является проведенный под руководством д.ф.-м.н., проф. Л.В. Колесникова цикл экспериментальных измерений электронной структуры объектов исследования: азидов серебра, свинца и таллия, нитратов и перхлоратов щелочных металлов, галогенидов серебра, которому нет аналогов. Изучение закономерностей внешней и внутренней фотоэмиссии и оптического поглощения этих веществ в широком диапазоне энергий возбуждающих квантов – от вакуумного ультрафиолета до ИК-области на уникальных установках, позволили определить все основные параметры зонной структуры этих веществ, распределение плотности электронных состояний в валентной зоне и их природу.

Эти результаты послужили основой для дополнения зонной модели энергетической структуры твердых тел наличием анионной зоны проводимости в ионно-молекулярных кристаллах. Впервые эта модель предложена В.А. Невоструевым в 1987 г. на примере кристаллического нитрата калия. В дальнейшем под руководством д.ф.-м.н., проф. А.С. Поплавного эта модель развита в теорию энергетической структуры и динамики решетки ионно-молекулярных кристаллов. Проведенные этой группой расчеты зонной структуры ряда ЭВ (азиды, нитраты, хлораты, перхлораты, карбонаты) показали, что наличие анионной зоны проводимости характерно для всех ионно-молекулярных кристаллов. Это позволило предсказать особенности их физико-химических свойств. Развита теория химической связи в ионно-молекулярных кристаллах, предсказана корреляция параметров химической связи с особенностями кристаллического строения и фазовыми переходами.

Электронный и ионный перенос в азидах серебра и свинца был детально изучен в работах к.ф.-м.н. Г.М. Диаманта и к.ф.-м.н. С.П. Баклыкова, определены природа, подвижности, концентрации носителей в разных внешних условиях.

В работах д.х.н., проф. Ф. И. Иванова изучены механические свойства ряда ЭВ в двух направлениях: влияние деформации кристаллов на их реакционную способность и (обратный эффект) деформация кристаллов ЭВ после внешнего энергетического воздействия, проведены прямые измерения зарядовых состояний и электрического рельефа поверхности нитевидных кристаллов β-$Pb(N_3)_2$.

Данные по физико-химическим свойствам ЭВ уникальны, получены впервые, без них невозможна интерпретация процессов разложения ЭВ на уровне элементарных стадий.

Электрополевое разложение ЭВ

В 1969 г. к.ф.-м.н. Ю.Н. Сухушин, Ю.А. Захаров и тогда студент Ф.И. Иванов открыли принципиально новый вид твердофазного разложения – электрополевое. Было обнаружено, что при воздействии сла-

бых электромагнитных полей (напряженностью ~ 100 В/см), явно недостаточных для пробоя или ионизации, происходит химическое разложение кристаллов азидов серебра, свинца и таллия. Предложен механизм лавинно-химического развития процесса.

Это необычное явление сейчас всесторонне исследуется под руководством д.ф.-м.н., проф. В.И. Крашенинина. Исследована топография этого процесса, зависимость его скорости от природы, величины, геометрии приложенных полей.

Предложена концепция протекания данного процесса, согласно которой он обусловлен: либо генерацией вторичных электрон-дырочных пар в ходе цепной химической реакции, либо инжекцией в кристалл неравновесных дырок.

Обнаружено эффективное действие слабых электрических (~1 мкВ/см) и магнитных (~5 Э) полей на скорость твердофазной химической реакции, разработан метод управления скоростью разложения нитевидных кристаллов азидов поперечными магнитными и электрическими полями. Возможно, что в перспективе это выльется в принципиально новую химию – химию снятия запретов по спину, симметрии и др. Ключевые работы этого коллектива.

Импульсное радиационное воздействие на ЭВ

С появлением мощных импульсных лазеров и сильноточных импульсных ускорителей электронов в физико-химии ЭВ возникло новое перспективное направление – изучение закономерностей взрывного разложения ЭВ, инициируемого импульсом света или быстрых электронов. В КемГУ эти работы были начаты в 1983 г. под руководством безвременно скончавшегося в 1996 г. д.х.н., проф. Ю.Н. Сафонова. Исследования продолжаются под руководством д.ф.-м.н. проф. Э.Д. Алукера и д.ф.-м.н. проф. Б.П. Адуева.

Созданы уникальные, не имеющие аналогов в мире установки, позволяющие после воздействия нано- и пикосекундных импульсов измерять важные параметры процесса: оптическую плотность, люминесценцию, электропроводность, акустический сигнал – с временным разрешением не хуже 10^{-9} с. Полученные спектральные и кинетические данные для азидов серебра и свинца заставили пересмотреть существующие теории взрыва.

Неравновесные процессы в ионно-молекулярных кристаллах

Под руководством д.х.н. проф. В.А. Невоструева с 1963 г. изучаются неравновесные процессы в ионно-молекулярных кристаллах (нитраты, хлораты, перхлораты щелочных металлов). Особенностью ионно-молекулярных кристаллов (ИМК) является наличие многоатомного анионного и/или катионного узла с ковалентными связями между атомами, тогда как связь между узлами преимущественно ионная. Следовательно, ИМК сочетают в себе как признаки молекулярных, так и ионных кристаллов. С учетом указанной особенности ИМК удалось установить ряд фундаментальных физико-химических явлений, присущих этим кристаллам:

- первая зона проводимости ИМК имеет, как правило, анионную природу и обусловлена нижней вакантной МО аниона;
- в ИМК возможна автолокализация квазичастиц на регулярных анионных узлах решетки;
- реакции квазичастиц со сложным анионом подчиняются закону сохранения симметрии.

Используя разработанные модели зонной структуры вышеперечисленных веществ и реакций квазичастиц в этих кристаллах; данные по образованию радикалов; кинетический анализ радиолиза по образованию конечных продуктов – выдвинут механизм превращений сложных анионов при внешнем воздействии на ион-молекулярные кристаллы и доказана его адекватность.

Радиационно-стимулированные процессы в инициирующих взрывчатых веществах (ИВВ)

Проблему с 1965 г. изучала научная группа под руководством д.х.н. проф. С.М. Рябых. Обнаружено, что в полях ионизирующих излучений в инициирующих взрывчатых веществах (азиды, стифнаты, фульминаты, пикраты) разыгрывается ряд уникальных процессов, не имеющих аналогов для пассивных веществ:

- последовательная трансформация изначально гомогенных кристаллов сначала в гетерогенную систему «кристалл – внутренние области с твердыми и газообразными продуктами радиолиза», затем, после вскрытия этих областей – в пористую систему и далее распад кристаллов на фрагменты;
- радиолиз с постоянным выходом до глубоких степеней разложения при низких температурах (~77 К);
- образование в органических ИВВ стабильных при комнатной и повышенной температуре радикалов.

Предложена модифицированная теория прочности для веществ, разлагающихся в поле излучения с образованием газообразных продуктов. Выдвинуты схемы радиолиза ИВВ и доказана их адекватность.

Фотохимия азидов и галогенидов тяжелых металлов и гетеросистем на их основе

Работы физико-химического объединения по изучению процессов фотораспада энергетических веществ и галогенидов тяжелых металлов были начаты Ю.А. Захаровым в 1963 г. Именно тогда были получены первые результаты исследований закономерностей фотолиза энергетических веществ в вакууме. Эти работы были продолжены учениками Ю.А. Захарова – д.х.н., проф. Г.Г. Савельевым, к.ф.-м.н., доц. Ю.В. Гаврищенко, д.х.н., проф. Э.П. Суровым, к.х.н., с.н.с. М.А. Шустовым и д.х.н., проф. Ф.И. Ивановым. В настоящее время эти исследова-

ния продолжаются под руководством д.х.н., проф. Э.П. Сурового и д.х.н., проф. Ф.И. Иванова.

Основные достижения таковы:

- Созданы экспериментальные комплексы, позволяющие в одинаковых условиях проводить термоактивационную спектроскопию, масс-спектрометрические исследования, измерения люминесценции, спектров отражения, электрофизических характеристик, состояния поверхности при индивидуальном и комплексном воздействии на исследуемые объекты различных факторов (свет, тепло, электрические и магнитные поля) в высоком вакууме и в различных атмосферах.
- Проведены систематические исследования фотолиза, оптических и электрофизических свойств широкого круга индивидуальных веществ, изучены процессы сенсибилизации металлами и неорганическими полупроводниками, органическими красителями этих материалов, установлены механизмы фотолиза индивидуальных и гетеросистем, разработаны математические модели процесса фотолиза.
- Разработаны принципиально новые методы и средства регистрации латентной информации, фото-, термо-, электро-, механочувствительные композиционные составы.

Исследовано влияние напряженно деформируемого состояния на физико-химические свойства и кинетику фотохимического разложения в идеальных нитевидных кристаллах азидов тяжелых металлов.

Математическое моделирование кинетики твердофазных реакций

Эту проблему с 1970 г. разрабатывает группа сотрудников под руководством д.ф.-м.н., проф. В.Г. Кригера. Разработана методика идентификации кинетических моделей многостадийных реакций с использованием методов нелинейного программирования с ограничениями и жестких методов решения систем кинетических уравнений. Разработаны механизмы термического, фото и радиационно-химического разложения азидов тяжелых металлов. Проведен расчет констант элементарных стадий и кинетики процессов. Теоретически и экспериментально показано, что образующиеся и растущие при фото возбуждении малые кластеры серебра являются центрами рекомбинации и ингибируют процесс разложения. Показано, что при высоких интенсивностях облучения возможно установление автоколебательных режимов протекания процесса при стационарном внешнем воздействии.

Проведены квантово-механические расчеты реакции диспропорционирования азид радикалов. Показано, что реакция протекает с образованием стабильного интермедиата (N_6), для распада которого требуется преодоление потенциального барьера.

Показано, что в азидах тяжелых металлов возможны два типа цепных реакций: «быстрые» – протекающие при взаимодействии свободных квазичастиц (дырки, экситоны) и приводящие к взрыву образца при импульсном воздействии, и «медленные» – протекающие с участием собственных дефектов при низких интенсивностях внешнего воздействия (термические, фото и радиационные процессы, электрополевое воздействие). Предложены модели, проведен расчет кинетики процессов и сопоставление с экспериментом.

Фотохимия галогенидов серебра и разработка фотографических материалов на их основе

Логичным расширением сферы интересов и работ научной Школы «Физико-химия энергетических веществ» явилась постановка и проведение исследований взаимодействий галогенидов серебра с оптическим излучением и свойств продуктов такого взаимодействия, составляющих основу галогенидо-серебряной фотографии. Первым значимым шагом в этом направлении явилось создание экспериментальных установок по контролируемой массовой кристаллизации микрокристаллов галогенидов серебра в водно-желатиновых растворах, постановка сенситометрических, резольвометрических и физико-химических методов определения свойств светочувствительных композиций и слоев и разработка новых, оригинальных способов получения дисперсий в желатине микрокристаллов галогенидов серебра различного габитуса, состава и строения. Эти исследования возглавил д.т.н., проф. Ю.А. Бреслав.

В результате проведенных под руководством д.т.н., проф. В.А. Москинова на кафедрах общей физики, неорганической химии и экспериментальной физики университета работ, были научно обоснованы и разработаны способы синтеза фотографических эмульсий с плоскими микрокристаллами галогенидов серебра задаваемого размера, строения и состава, получены новые сведения о кинетике и механизме химической сенсибилизации фотографических эмульсий и фотографическом проявлении черно-белых и цветных светочувствительных слоев, показана возможность получения цветных фотографических изображений на галогенмедных слоях, разработан способ проявления высокоразрешающих изопанхроматических фотопленок, позволяющий достичь существенного увеличения светочувствительности при одновременном уменьшении оптической плотности вуали, разработана конструкторская и проектная документация на опытно-промышленную установку для изготовления фотоматериалов.

Параллельно с упомянутыми исследованиями под руководством д.ф.-м.н., проф. Л.В. Колесникова проведено комплексное изучение физических свойств и состава поверхности микрокристаллов галогенидов серебра светочувствительных эмульсий и топохимических превращений на поверхности микрокристаллов при фотолизе. В результате были впервые получены данные об изменениях энергетических характеристик микрокристаллов, состава их поверхности, поверхностного потенциала и ионной проводимости в зависимости от условий кристаллизации и последую-



Рис. 2. *Юбилей Школы, 1998 г. В центре (нижний ряд) академик РАН В.В. Болдырев и член-корреспондент РАН Ю.А. Захаров. Вокруг воспитанники – члены коллектива школы*

щей обработки. С этими данными согласуется теоретически развитая концепция релаксации избыточной поверхностной энергии и генерации на поверхности дефектов Френкеля из-за меньшей энергии их образования относительно объема и находит объяснение формирование приповерхностного слоя пространственного заряда. Практическим подтверждением правильности развиваемой концепции явилась экспериментально подтвержденная возможность регистрации температурных, электрических и магнитных полей в контактных системах, в частности, в системе галогенид серебра – пироэлектрик.

Исследования фотографических слоев с микрокристаллами хлорида, хлорид-бромида и хлорид-бромид-иодида серебра, а также с микрокристаллами галогенидов серебра сложной структуры ведутся под руководством д.х.н., проф. Б.А. Сечкарева. Важным их результатом явилось научное обоснование и практическая реализация возможности управления локализацией центров проявления, образующихся при экспонировании светочувствительных слоев из соответствующим образом синтезированных фотографических эмульсий.

Перспективы

Годом рождения научного коллектива, называемого сейчас Кузбасской школой физико-химии ЭВ, можно считать 1958 г., когда в ТПИ была открыта кафедра радиационной химии. Основал её акад. РАН В.В. Болдырев, признанным главой с 1963 г. по настоящее время является чл.-кор. РАН Ю.А. Захаров.

За прошедшие годы коллектив небольшой кафедры вырос до признанной научной общественностью Школы, рис. 2. Естественно, за этот период менялись приоритеты, по объективным причинам трансформировалась тематика НИР. Тяжелые испытания пережило Объединение в 90-е годы. Одновременно с развалом СССР развалился и его военно-промышленный комплекс. НИР по стабильности ЭВ и технических составов на их основе, ранее бывшие важнейшими и входившие в 5-летние нархозпланы СССР, предприятиями ВПК перестали финансироваться. Госбюджетное финансирование науки также стало символическим.

Чтобы адаптироваться к новым условиям, пришлось частично менять тематику, концентрируя ресурсы на направлениях, выигрывающих гранты и получающих хоздоговорное финансирование. Поэтому существенно уменьшен объем экспериментальных работ по радиационно-стимулированным превращениям в ИВВ, по фотолизу азидов и неравновесным процессам в ион-молекулярных кристаллах, несмотря на фундаментальные научные результаты. Основные усилия в этих направлениях сейчас сосредоточены на обобщении накопившегося большого объема экспериментальных данных.